

枸杞酰胺甲的结构

邹澄¹ 赵庆² 陈昌祥³

(¹昆明医学院药理学系, 昆明 650031)

(²云南中医学院中药系, 昆明 650200)

(³中国科学院昆明植物研究所植物化学开放实验室, 昆明 650204)

摘要 从中药枸杞子 (*Lycium barbarum*) 中分离得到 1 个新的酰胺类成分, 用光谱方法鉴定其结构为顺式对甲氧基桂皮酰替多巴胺, 命名为枸杞酰胺甲。同时还分离得到东莨菪甙。

关键词 枸杞, 枸杞酰胺甲, 东莨菪甙

分类号 Q 946

The Structure of Lyciumide A

ZOU Cheng¹, ZHAO Qing², CHEN Chang - Xiang³

(¹ Faculty of Pharmacy, Kunming Medical College, Kunming 650031)

(² Yunnan College of Traditional Chinese Medicine, Kunming 650200)

(³ Laboratory of Phytochemistry, Kunming Institute of Botany, The Chinese Academy of Sciences, Kunming 650204)

Abstract A new dopamine derivative named lyciumide A was isolated from the fruits of *Lycium barbarum* which is a well - known traditional Chinese medicine. Its structure was elucidated as 3 - (4 - methoxyphenyl) - N - [2 - (3,4 - dihydroxyphenyl)ethyl 2Z - propenamide by spectral methods. Scopolin was also obtained.

Key words *Lycium barbarum*, Lyciumide A, Scopolin

继从小红参 (*Rubia yunnanensis*)、攀枝钩藤 (*Uncaria scandens*) 和紫菀 (*Aster tartaricus*) 等植物中分离得到一些环肽及配糖体和具有钙拮抗活性的酰胺类成分 (邹澄等, 1992; Zou *et al*, 1993; He *et al*, 1993; 何敏等, 1993; Zhang *et al*, 1995; 张荣平等, 1997; 张荣平等, 1998; 邹澄等, 1998; 邹澄等, 1999) 后, 我们又发现中药枸杞子的提取物经薄层层析再用强酸水解后有对茛三酮呈正反应的斑点, 提示含环肽或酰胺类成分, 故对其进行了化学研究, 从中分离得到一酰胺类成分 (I)。

化合物 I, 无色胶状物, 高分辨 FAB⁺ - MS 显示 [M + 1] 峰为 314.1480, 与 C₁₈H₂₀NO₄ 一致 (计算值: 314.1392)。核磁共振氢谱显示有一甲氧基 [δ 3.82 (3H, s)], 2 个亚甲基 [δ 2.68 (2H, t, J = 7.5Hz) 和 3.38 (2H, t, J = 7.5Hz)], 2 个顺式双键质子 [δ 5.80 (1H, d, J = 12.6Hz) 和 6.60 (1H, d, J = 12.6Hz)] (Zou *et al*, 1994), 另外还有 7 个芳环质子信号, 分别属于一个对位取代的苯环 [δ 6.68 (2H, d, J = 8.4Hz) 和 6.99 (2H, d, J = 8.4Hz)] 以及一个 1, 3, 4 取代的苯环 [δ 6.79 (1H, d, J = 8.2Hz), 6.92 (1H, dd, J = 8.2, 2.0 Hz) 和 7.36 (1H, d, J = 2.0 Hz)]。

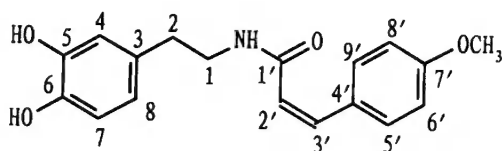


Fig. 1 The structure of lyciumide A

表 1 枸杞酰胺甲的 NMR 数据 (溶剂为 CD_3OD)Table 1 NMR data of lyciumide A in CD_3OD

C		H	
1	42.3 (t)	1	3.38 (2H, t, $J = 7.5\text{Hz}$)
2	35.2 (t)	2	2.68 (2H, t, $J = 7.5\text{Hz}$)
3	131.3 (s)		
4	115.9 (d)	4	7.36 (1H, d, $J = 2.0\text{Hz}$)
5	148.6 (s)		
6	142.0 (s)		
7	121.9 (d)	7	6.78 (1H, d, $J = 8.2\text{Hz}$)
8	124.8 (d)	8	6.92 (1H, dd, $J = 8.2, 2.0\text{Hz}$)
1'	170.3 (s)		
2'	114.1 (d)	2'	5.80 (1H, d, $J = 12.6\text{Hz}$)
3'	138.2 (d)	3'	6.60 (1H, d, $J = 12.6\text{Hz}$)
4'	128.6 (s)		
5', 9'	130.7 (d)	5', 9'	6.99 (2H, dd, $J = 8.4, 2.0\text{Hz}$)
6', 8'	116.3 (d)	6', 8'	6.68 (2H, dd, $J = 8.4, 2.0\text{Hz}$)
7'	156.9 (s)		
OCH_3	56.5 (q)	OCH_3	3.82 (3H, s)

DEPT 碳谱显示有 18 个碳原子信号, 包括 1 个伯碳, 2 个仲碳, 9 个叔碳和 6 个季碳; 分析碳谱可以发现分子中含 1 对甲氧基桂皮酰基 [δ 170.3 (C-1'), 114.1 (C-2'), 138.3 (C-3'), 128.6 (C-4'), 130.7 (C-5', 9'), 116.3 (C-6', 8'), 156.9 (C-7'), 56.5 (OCH_3)] 和一多巴胺部分 [δ 42.3 (C-1), 35.2 (C-2), 131.3 (C-3), 115.9 (C-4), 148.6 (C-5), 142.0 (C-6), 121.9 (C-7), 124.8 (C-8)], 由此可以推断化合物 I 为顺式对甲氧基桂皮酰替多巴胺。

同时分得的化合物 II 物理常数与波谱数据与东莨菪甙一致, 推定为东莨菪甙。

实验部分

FAB-MS 用 VG Autospec-3000 质谱仪测定, 核磁共振波谱用 Bruker AM-400 型核磁共振仪测定, 以 CD_3OD 为溶剂。层析用硅胶为青岛海洋化工厂生产, 植物材料购自昆明市三市街药材公司。

枸杞子 10 kg 研碎后用酒精提取, 所得提取物减压浓缩后溶于水, 分别用石油醚、乙酸乙酯和正丁醇萃取, 乙酸乙酯部分经薄层层析检查发现有盐酸水解后对茛三酮显色的斑

点, 故对乙酸乙酯部分进行了分离, 经多次硅胶柱层析分离得到 4 mg (I) 和 37 mg (II)。

化合物 I, 无色胶状物, $C_{18}H_{19}NO_4$, 茚三酮直接显色为负反应, 盐酸水解后再用茚三酮显色为正反应, 高分辨 $FAB^+ - MS\ m/z$ (%): 314.1440 $[M+1]^+$ (理论值: 314.1392); 核磁共振波谱: 见表 1。

化合物 II, 针状结晶, 熔点 $216 \sim 218^\circ C$, $C_{16}H_{18}O_9$, $^1H\ NMR$: δ 6.34 (1H, d, $J = 9.4\text{Hz}$, H-3), 7.67 (1H, d, $J = 9.4\text{Hz}$, H-4), 8.71 (1H, s, H-6), 7.56 (1H, s, H-9), 3.72 (3H, s, OCH_3), 5.80 (1H, d, $J = 7.0\text{Hz}$, H-1'); $^{13}C\ NMR$: δ 161.1 (C-2), 104.2 (C-3), 143.7 (C-4), 109.9 (C-5), 114.1 (C-6), 113.0 (C-7), 147.1 (C-8), 109.9 (C-9), 151.3 (C-10), 56.3 (OCH_3), 101.9 (C-1'), 71.2 (C-2'), 78.5 (C-3'), 74.7 (C-4'), 79.2 (C-5'), 62.3 (C-6')。以上数据与东莨菪甙(国家医药管理局中草药情报中心站, 1986)一致。

参考文献

- 邹澄, 郝小江, 陈昌祥等, 1992. 小红参的抗癌环己肽和乔木烷型三新成分. 云南植物研究, 14(1): 114
- 邹澄, 张荣平, 孙晓豫等, 1998. 攀枝钩藤中的化学成分. 中国民族民间医药杂志, (30) 41~42
- 邹澄, 张荣平, 赵碧涛等, 1999. 紫菀活性酰胺研究. 云南植物研究, 21(1): 121~124
- 何敏, 邹澄, 郝小江等, 1993. 小红参的新抗癌环己肽配体. 云南植物研究, 15(4): 408~408
- 张荣平, 邹澄, 何敏等, 1997. 瓦草中的三个新环肽. 云南植物研究, 19(3): 304~310
- 张荣平, 邹澄, 谭宁华等, 1998. 王不留行环肽研究. 云南植物研究, 20(1): 105~112
- 国家医药管理局中草药情报中心站, 1986. 植物药有效成分手册. 北京: 人民卫生出版社, 943~944
- He M, Zou C, Hao X J *et al*, 1993. New antitumor glycocyclohexapeptide from *Rubia yunnanensis*. *Chinese Chemical Letters*, 4(12): 1065~1066
- Zhang R P, Zou C, Cai Y K *et al*, 1995. A new cyclopeptide from *Vaccaria segetalis*. *Chinese Chemical Letters*, 6(8): 681~682
- Zou C, Hao X J, Zhou J, *et al*, 1993. Antitumor glycocyclohexapeptide from *Rubia yunnanensis*. *Acta Bot Yunn*, 15(4): 399~402